

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANT: AKIHIRO MAEZAWA ET AL.)
)
FOR: RADIOGRAPHIC IMAGE CONVERSION PANEL,)
METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME,)
METHOD FOR FORMING PHOSPHOR PARTICLE,)
METHOD FOR FORMING PHOTOSTIMULABLE)
PHOSPHOR PRECURSOR, PHOSPHOR PRECURSOR)
AND PHOTOSTIMULABLE PHOSPHOR)

CLAIM FOR PRIORITY

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

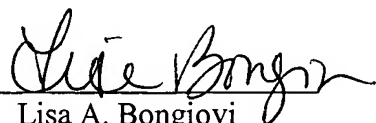
Dear Commissioner:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese Patent Application No. 2002-343432 filed on November 27, 2002 and Japanese Patent Application No. 2003-079233 filed on March 24, 2003. The enclosed Applications are directed to the invention disclosed and claimed in the above-identified application.

Applicants hereby claim the benefit of the filing date of November 27, 2002, of the Japanese Patent Application No. 2002-343432 and of March 24, 2003, of the Japanese Patent Application No. 2003-079233, under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 
Lisa A. Bongiovi
Registration No. 48,933
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
Telephone: (860) 286-2929
Customer No. 23413

Date: November 21, 2003

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月27日

出願番号
Application Number: 特願2002-343432

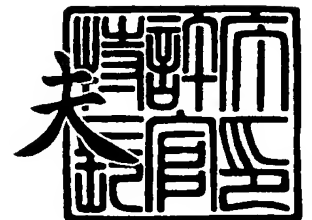
[ST. 10/C]: [JP2002-343432]

出願人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2003年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3071445

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2515025

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21K 4/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 前澤 明弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 三科 紀之

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線画像変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法

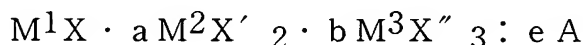
【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の該輝尽性蛍光体層が下記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体より形成され、輝尽性蛍光体の結晶先端の賦活金属原子の量と支持体近傍の賦活金属原子の量が下記の(式1)を満たすことを特徴とする放射線画像変換パネル。

(式1)

$0 \leq (\text{輝尽性蛍光体の結晶先端の賦活金属原子の量}) / (\text{支持体近傍の賦活金属原子の量}) < 1$

一般式(1)



[式中、 M^1 はLi、Na、K、Rb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子であり、 M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNiの各原子から選ばれる少なくとも1種の二価金属原子であり、 M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInの各原子から選ばれる少なくとも1種の三価金属原子であり、 X 、 X' 、 X'' はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子であり、AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子であり、また、 a 、 b 、 e はそれぞれ $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < e \leq 0.2$ の範囲の数値を表す。]

【請求項2】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも一層の該輝尽性蛍光体層が、上記一般式(1)で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有し、該輝尽性蛍光体層が気相成長法(気相堆積法ともいう)により $50 \mu\text{m} \sim 20 \text{mm}$ の膜厚を有するように形成され、且つ、輝尽性蛍光体層の蛍光体の平均結晶サイズが $90 \text{nm} \sim 100$

0 nmであることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【請求項 3】 輝尽性蛍光体が CsBr : Euであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の放射線画像変換パネル。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の放射線画像変換パネルを、輝尽性蛍光体の主剤堆積速度と賦活剤堆積速度を少なくとも 2 系統以上で制御して製造することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線画像（以下、放射線像ともいう）変換パネル及び放射線画像変換パネルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真法が利用されているが、銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が開発されている。即ち、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体がある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が開示されている。

【0003】

具体的な方法としては、支持体上に輝尽性蛍光体層を設けたパネルを用い、励起エネルギーとして可視光線及び赤外線的一方又は両方を用いる放射線像変換方法が知られている（米国特許第 3, 8 5 9, 5 2 7 号参照）。

【0004】

より高輝度、高感度の輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換方法として、例えば特開昭 5 9 - 7 5 2 0 0 号等に記載されている BaFX : Eu²⁺系（X : Cl、Br、I）蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 6 1 - 7 2 0 8 7 号等に記載されているようなアルカリハライド蛍光体を用いた放射線像変換方法、同 6 1 - 7 3 7 8 6 号、同 6 1 - 7 3 7 8 7 号等に記載のように、共賦活剤として Tl⁺及び Ce³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Y³⁺、Ag⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、In³⁺の金属を含

有するアルカリハライド蛍光体が開発されている。

【0005】

更に、近年診断画像の解析においてより高鮮鋭性の放射線像変換パネルが要求されている。鮮鋭性改善の為の手段として、例えば形成される輝尽性蛍光体（以下、単に蛍光体ともいう）の形状そのものをコントロールし感度及び鮮鋭性の改良を図る試みがされている。

【0006】

これらの試みの1つの方法として、例えば特開昭61-142497号等に記載されている微細な凹凸パターンを有する支持体上に輝尽性蛍光体を堆積させ形成した微細な擬柱状ブロックからなる輝尽性蛍光体層を用いる方法がある。

【0007】

また、特開昭61-142500号に記載のように微細なパターンを有する支持体上に、輝尽性蛍光体を堆積させて得た柱状ブロック間のクラックをショック処理を施して更に発達させた輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-39737号に記載されている支持体上に形成された輝尽性蛍光体層にその表面側から亀裂を生じさせ擬柱状とした放射線像変換パネルを用いる方法、更には、特開昭62-110200号に記載されているように、支持体上に蒸着により空洞を有する輝尽性蛍光体層を形成した後、加熱処理によって空洞を成長させ亀裂を設ける方法等も提案されている。

【0008】

更に、特開平2-58000号には、気相堆積法によって支持体上に、支持体の法線方向に対し一定の傾きをもった細長い柱状結晶を形成した輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルが記載されている。

【0009】

これらの輝尽性蛍光体層の形状をコントロールする方法は、いずれも輝尽性蛍光体層を柱状とすることで、輝尽励起光又は輝尽発光の横方向への拡散を抑える（クラック（柱状結晶）界面において反射を繰り返しながら支持体面まで到達する）ことができるため、輝尽発光による画像の鮮鋭性を著しく増大させることができるという特徴がある。

【0 0 1 0】

最近ではC s B rなどのハロゲン化アルカリを母体にE uを賦活した輝尽性蛍光体を用いた放射線像変換パネルが提案され、特にE uを賦活剤とすることで従来不可能であったX線変換効率を向上させることが可能となった。

【0 0 1 1】

しかしながら、E uは熱による拡散が顕著であり、真空下における蒸気圧も高いために離散するなどにより母体中のE uの存在を遍在させる問題があり、目的とした高いX線変換効率を得ることが難しいため市場での実用化に至っていない。

【0 0 1 2】

特にX線変換効率の点で優れている希土類元素の賦活においては真空下における蒸着膜形成に関しては蒸気圧特性より賦活剤の均一化が難しい問題であった。特に製造法においてはこれらの気相成長（堆積）により形成した輝尽性蛍光体層では輝尽性蛍光体層を作製する際に原料加熱、真空蒸着時の基板（支持体）加熱、膜形成後のアニール（基板（支持体）歪み緩和）処理により加熱処理を多く施されるために賦活剤の存在状態が不均一となり、耐久性の点でも問題があった。

【0 0 1 3】

このため放射線像変換パネルとして市場から要求される輝度、鮮鋭性、且つ、耐久性の改善が求められていた。

【0 0 1 4】

【特許文献1】

特開平2-58000号公報

【0 0 1 5】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、高輝度、高鮮鋭性、且つ、耐久性に優れた放射線像変換パネル及び放射線像変換パネルの製造方法を提供することにある。

【0 0 1 6】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は以下の構成により達成される。

【0017】

1. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の該輝尽性蛍光体層が前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体より形成され、輝尽性蛍光体の結晶先端の賦活金属原子の量と支持体近傍の賦活金属原子の量が前記の(式1)を満たすことを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0018】

2. 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも一層の該輝尽性蛍光体層が、上記一般式(1)で表されるハロゲン化アルカリを母体とする輝尽性蛍光体を含有し、該輝尽性蛍光体層が気相成長法(気相堆積法ともいう)により $50\mu\text{m} \sim 20\text{mm}$ の膜厚を有するように形成され、且つ、輝尽性蛍光体層の蛍光体の平均結晶サイズが $90\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ であることを特徴とする放射線画像変換パネル。

【0019】

3. 輝尽性蛍光体がCsBr:Euであることを特徴とする前記1又は2に記載の放射線画像変換パネル。

【0020】

4. 前記1～3の何れか1項に記載の放射線画像変換パネルを、輝尽性蛍光体の主剤堆積速度と賦活剤堆積速度を少なくとも2系統以上で制御して製造することを特徴とする放射線画像変換パネルの製造方法。

【0021】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明の放射線画像変換パネルは、少なくとも1層の輝尽性蛍光体層が気相成長法により $50\mu\text{m} \sim 20\text{mm}$ の膜厚を有するように形成され、支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも1層の該輝尽性蛍光体層が前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体より形成され、輝尽性蛍光体の結晶先端のEu量と支持体近傍のEu量が前記の(式1)を満たす放射線画像変換パネルであることを特徴としており、該放射線画像変換パネルを輝尽性蛍光体の主剤堆積速度と賦活剤堆積速度を2系統以上で制御して製造することを特徴としている。

【0022】**E u 量の測定方法**

蒸着膜結晶の厚み方向に対して全長の20%の長さに相当する部分を結晶先端より取り出し、結晶先端部分とする。

【0023】

蒸着膜結晶の厚み方向に対して全長の20%の長さに相当する部分を支持体側より取り出し結晶支持体側とする。

【0024】

取り出しについては、機械的にスパチュラ等で削りだしても良く、FIB等のイオンビーム加工を行い、切り出しても良い。

【0025】

削りだしされた粉を水に溶解してICPを用いて、E u量を分析、測定することができる。

【0026】

切り出した結晶はtofsimsを用いてE u量を測定することができる。

以下、2元蒸着法について、蛍光体CsBr：Euを例にして説明する。

【0027】

本発明は、輝尽性蛍光体層を気相方で作成する際に、輝尽性蛍光体の主剤堆積速度と賦活剤堆積速度を少なくとも2系統以上で制御して、例えば、Eu（賦活剤）源とCsBr（主剤）源を分けて蒸着する2元蒸着法を適用することを特徴としている。

【0028】

本発明における2元蒸着法は、例えば結晶中に取り込まれるEu量を制御し、得られる蒸着結晶性を制御することを目的とし、結果、輝度、鮮鋭性、耐久性に優れた放射線画像変換パネルを得ることができる。

【0029】

2元蒸着法は、例えばEu導入方法として、CsBr：Euの濃度の異なる2蒸発源を用いる場合、CsBr単体（主剤）とEu単体（賦活剤）の2個の蒸発源を用いる場合、CsBr：Eu（主剤）単体とEu単体（賦活剤）の2個の蒸

発源を用いる場合がある。

【0030】

何れの場合も Eu (賦活剤) 導入を少なくとも 2 系統以上で制御することで Eu (賦活剤) の導入量を制御することが可能である。上限は 100 系統以下である。

【0031】

Eu (賦活剤) 量は主剤となる CsBr に対して $1/10000 \sim 1/100$ と少ないため、蛍光体膜の製膜速度が遅くなると揮発量が非常に少なくなり製膜するのが困難となり、製膜するには、製膜速度が有利であるが、製膜速度が速すぎると、蒸着時の揺らぎにより Eu の濃度分布が付均一となる。

【0032】

主剤、賦活剤の堆積速度としては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}/\text{min}$ が好ましい。

この問題を解決するためには、2 元蒸着時のボートを Eu 蒸発源に対して 2 倍以上設置することが好ましい。

【0033】

蒸着器の配置の制約から、ボートの大きさは $1:2 \sim 1:10$ がより好ましい。

【0034】

蒸発させる為に、蒸着器に配置する抵抗加熱源としては、Eu 上にはスリットを介して膜形成できるように配置することが本発明の効果をより奏する点で好ましい。また、スリットは Eu の突沸を防止するのに効果的である。

【0035】

即ち、蛍光体最表面層側の結晶性をあげる為、Eu 濃度を低下させ、結晶性及び透明性の高い結晶とした。

【0036】

本発明は、希土類 Eu を蒸着膜中に導入したい量に対し $1 \sim 100$ 倍を蛍光体原料中に含有させることが好ましい。

【0037】

尚、本発明の輝尽性蛍光体層中の蛍光体の平均結晶サイズは $90 \sim 1000 \text{ nm}$

mであることが好ましい。

【0038】

次に、本発明に好ましく用いられる前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体について説明する。

【0039】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体において、 M^I は、Li、Na、K、Rb及びCs等の各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属原子を表し、中でもRb及びCsの各原子から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属原子が好ましく、更に好ましくはCs原子である。

【0040】

M^2 はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Cu及びNi等の各原子から選ばれる少なくとも1種の二価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのは、Be、Mg、Ca、Sr及びBa等の各原子から選ばれる二価の金属原子である。

【0041】

M^3 はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びIn等の各原子から選ばれる少なくとも1種の三価の金属原子を表すが、中でも好ましく用いられるのはY、Ce、Sm、Eu、Al、La、Gd、Lu、Ga及びIn等の各原子から選ばれる三価の金属原子である。

【0042】

AはEu、Tb、In、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMgの各原子から選ばれる少なくとも1の金属原子である。

【0043】

輝尽性蛍光体の輝尽発光輝度向上の観点から、X、X'及びX''はF、Cl、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲンで原子を表すが、F、Cl及びBrから選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が好ましく、Br及びIの各原子から選ばれる少なくとも1種のハロゲン原子が更に好ましい。

【0044】

前記一般式(1)で表される輝尽性蛍光体は、例えば以下に述べる製造方法により製造される。

【0045】

まず蛍光体原料として、以下の組成となるように炭酸塩に酸(HI、HBr、HCl、HF)を加え混合攪拌した後、中和点にて濾過を行い得られた後、ろ液の水分を蒸発気化させて以下の結晶を作製する。

【0046】

蛍光体原料としては、

(a) NaF、NaCl、NaBr、NaI、KF、KCl、KBr、KI、RbF、RbCl、RbBr、RbI、CsF、CsCl、CsBr及びCsIから選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0047】

(b) MgF₂、MgCl₂、MgBr₂、MgI₂、CaF₂、CaCl₂、CaBr₂、CaI₂、SrF₂、SrCl₂、SrBr₂、SrI₂、BaF₂、BaCl₂、BaBr₂、BaBr₂·2H₂O、BaI₂、ZnF₂、ZnCl₂、ZnBr₂、ZnI₂、CdF₂、CdCl₂、CdBr₂、CdI₂、CuF₂、CuCl₂、CuBr₂、CuI、NiF₂、NiCl₂、NiBr₂及びNiI₂の化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物が用いられる。

【0048】

(c) 前記一般式(1)において、Eu、Tb、In、Cs、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Gd、Lu、Sm、Y、Tl、Na、Ag、Cu及びMg等の各原子から選ばれる金属原子を有する化合物が用いられる。

【0049】

一般式(I)で表される化合物において、aは $0 \leq a < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq a < 0.01$ 、bは $0 \leq b < 0.5$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、eは $0 < e \leq 0.2$ 、好ましくは $0 < e \leq 0.1$ である。

【0050】

上記の数値範囲の混合組成になるように前記(a)～(c)の蛍光体原料を秤

量し、純水にて溶解する。

【0051】

この際、乳鉢、ボールミル、ミキサーミル等を用いて十分に混合しても良い。

次に、得られた水溶液の pH 値 C を $0 < C < 7$ に調整するように所定の酸を加えた後、水分を蒸発気化させる。

【0052】

次に、得られた原料混合物を石英ルツボ或いはアルミナルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行う。焼成温度は $500 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ が好ましい。焼成時間は原料混合物の充填量、焼成温度等によって異なるが、 $0.5 \sim 6$ 時間が好ましい。

【0053】

焼成雰囲気としては少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気、窒素ガス雰囲気、アルゴンガス雰囲気等の中性雰囲気或いは少量の酸素ガスを含む弱酸化性雰囲気が好ましい。

【0054】

尚、前記の焼成条件で一度焼成した後、焼成物を電気炉から取り出して粉碎し、しかる後、焼成物粉末を再び耐熱性容器に充填して電気炉に入れ、前記と同じ焼成条件で再焼成を行えば蛍光体の発光輝度を更に高めることができ、また、焼成物を焼成温度より室温に冷却する際、焼成物を電気炉から取り出して空気中で放冷することによっても所望の蛍光体を得ることができるが、焼成時と同じ、弱還元性雰囲気もしくは中性雰囲気のままで冷却してもよい。また、焼成物を電気炉内で加熱部より冷却部へ移動させて、弱還元性雰囲気、中性雰囲気もしくは弱酸化性雰囲気で急冷することにより、得られた蛍光体の輝尽による発光輝度をより一層高めることができる。

【0055】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は気相成長法によって形成される。

輝尽性蛍光体の気相成長法としては蒸着法、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法、その他を用いることができる。

【0056】

本発明においては、例えば、以下の方法が挙げられる。

第1の方法の蒸着法は、まず、支持体を蒸着装置内に設置した後、装置内を排気して 1.333×10^{-4} Pa程度の真空度とする。

【0057】

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロンビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに成長させる。

【0058】

この結果、結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0059】

また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロンビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

【0060】

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に保護層を設けることにより本発明の放射線像変換パネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

【0061】

さらに、前記蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着体（支持体、保護層又は中間層）を冷却あるいは加熱してもよい。

【0062】

また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。また、前記蒸着法においては必要に応じて O_2 、 H_2 等のガスを導入して蒸着する反応性蒸着を行ってもよい。

【0063】

第2の方法としてのスパッタリング法は、蒸着法と同様、保護層又は中間層を有する支持体をスパッタリング装置内に設置した後、装置内を一旦排気して 1.333×10^{-4} Pa程度の真空度とし、次いでスパッタリング用のガスとしてA

r、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内に導入して 1.333×10^{-1} Pa程度のガス圧とする。次に、前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体上に輝尽性蛍光体層を所望の厚さに成長させる。

【0064】

前記スパッタリング工程では蒸着法と同様に各種の応用処理を用いることができる。

【0065】

第3の方法としてCVD法があり、又、第4の方法としてイオンプレーティング法がある。

【0066】

また、前記気相成長における輝尽性蛍光体層の成長速度は $0.05 \mu\text{m}/\text{分} \sim 300 \mu\text{m}/\text{分}$ であることが好ましい。成長速度が $0.05 \mu\text{m}/\text{分}$ 未満の場合には本発明の放射線像変換パネルの生産性が悪く好ましくない。また成長速度が $300 \mu\text{m}/\text{分}$ を越える場合には成長速度のコントロールがむずかしく好ましくない。

【0067】

放射線像変換パネルを、前記の真空蒸着法、スパッタリング法などにより得る場合には、結着剤が存在しないので輝尽性蛍光体の充填密度を増大でき、感度、解像力の上で好ましい放射線像変換パネルが得られ好ましい。

【0068】

前記輝尽性蛍光体層の膜厚は、放射線像変換パネルの使用目的によって、また輝尽性蛍光体の種類により異なるが、本発明の効果をj得る観点から $50 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ であり、好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $100 \sim 300 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは、 $150 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0069】

上記の気相成長法による輝尽性蛍光体層の作製にあたり、輝尽性蛍光体層が形成される支持体の温度は、 100°C 以上に設定することが好ましく、更に好ましくは、 150°C 以上であり、特に好ましくは $150 \sim 400^\circ\text{C}$ である。

【0 0 7 0】

また、高鮮鋭性を示す放射線像変換パネルを得る観点から、本発明の輝尽性蛍光体層の反射率は 2 0 % 以上であることが好ましく、より好ましくは 3 0 % 以上であり、更に好ましくは 4 0 % 以上である。尚、上限は 1 0 0 % である。

【0 0 7 1】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよく、これにより補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0 0 7 2】

次に、本発明の輝尽性蛍光体層の形成を図 1、図 2 を用いて説明する。

図 1 は、上記記載の気相成長法を用いて、支持体上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す概略断面図である。1 1 は支持体、1 2 が輝尽性蛍光体層、1 3 が該輝尽性蛍光体層を構成する柱状結晶を示している。尚、1 4 は柱状結晶間に形成された間隙を示している。

【0 0 7 3】

図 2 は、支持体上に輝尽性蛍光体層が蒸着により形成される様子を示す図であるが、輝尽性蛍光体蒸气流 1 6 の支持体面の法線方向 (R) に対する入射角度を θ_2 (図では 60° で入射している) とすると、形成される柱状結晶の支持体面の法線方向 (R) に対する角度は θ_1 (図では約 30° 、経験的には大体半分になる) で表され、この角度で柱状結晶が形成される。

【0 0 7 4】

この様にして支持体上に形成した輝尽性蛍光体層は、結着剤を含有していないので、指向性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の指向性が高く、輝尽性蛍光体を結着剤中に分散した分散型の輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルより層厚を厚くすることができる。更に輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が減少することで像の鮮鋭性が向上する。

【0 0 7 5】

又、柱状結晶間の間隙に結着剤等充填物を充填してもよく、輝尽性蛍光体層の

補強となるほか、高光吸収の物質、高光反射率の物質等を充填してもよい、これにより前記補強効果をもたせるほか、輝尽性蛍光体層に入射した輝尽励起光の横方向への光拡散の低減に有効である。

【0076】

高反射率の物質とは、輝尽励起光（500～900 nm、特に600～800 nm）に対する反射率の高い物質のことをいい、例えば、アルミニウム、マグネシウム、銀、インジウム、その他の金属等、白色顔料及び緑色～赤色領域の色材を用いることができる。白色顔料は輝尽発光も反射することができる。

【0077】

白色顔料としては、例えば、 TiO_2 （アナターゼ型、ルチル型）、 MgO 、 $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ 、 BaSO_4 、 Al_2O_3 、 M(II)FX （但し、 M(I) は Ba 、 Sr 及び Ca の各原子から選ばれるの少なくとも一種の原子であり、 X は Cl 原子又は Br 原子である。）、 CaCO_3 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、リトポン（ $\text{BaSO}_4 \cdot \text{ZnS}$ ）、珪酸マグネシウム、塩基性珪硫酸塩、塩基性燐酸鉛、珪酸アルミニウムなどがあげられる。

【0078】

これらの白色顔料は隠蔽力が強く、屈折率が大きいため、光を反射したり、屈折させることにより輝尽発光を容易に散乱し、得られる放射線像変換パネルの感度を顕著に向上させることができる。

【0079】

また、高光吸収率の物質としては、例えば、カーボンブラック、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化鉄など及び青の色材が用いられる。このうちカーボンブラックは輝尽発光も吸収する。

【0080】

また、色材は、有機又は無機系色材のいずれでもよい。

有機系色材としては、例えば、ザボンファーストブルー 3G（ヘキスト製）、エストロールブリルブルー N-3RL（住友化学製）、D&Cブルー No. 1（ナショナルアニリン製）、スピリットブルー（保土谷化学製）、オイルブルー No. 603（オリエント製）、キトンブルー A（チバガイギー製）、アイゼンカ

チロンブルーGLH（保土ヶ谷化学製）、レイクブルーAFH（協和産業製）、プリモシアニン6GX（稲畑産業製）、ブリルアシッドグリーン6BH（保土谷化学製）、シアンブルーBNRCS（東洋インク製）、ライオノイルブルーSL（東洋インク製）等が用いられる。

【0081】

また、カラーインデクスNo. 24411、23160、74180、74200、22800、23154、23155、24401、14830、15050、15760、15707、17941、74220、13425、13361、13420、11836、74140、74380、74350、74460等の有機系金属錯塩色材もあげられる。

【0082】

無機系色材としては群青、例えば、コバルトブルー、セルリアンブルー、酸化クロム、 $TiO_2-ZnO-Co-NiO$ 系等の無機顔料があげられる。

【0083】

本発明の放射線像変換パネルに用いられる支持体としては各種のガラス、例えば、高分子材料、金属等が用いられるが、例えば、石英、ホウ珪酸ガラス、化学的強化ガラスなどの板ガラス、或いはセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウムシート、鉄シート、銅シート等の金属シート或いは該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

【0084】

即ち、これら支持体の表面は滑面であってもよいし、輝尽性蛍光体層との接着性を向上させる目的で支持体の表面をマット面としてもよい。

【0085】

また、本発明においては、支持体と輝尽性蛍光体層の接着性を向上させるために、必要に応じて支持体の表面に予め接着層を設けてもよい。

【0086】

これら支持体の厚みは用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には8

0 ~ 2000 μm であり、取り扱い上の観点から、更に好ましいのは80 ~ 1000 μm である。

【0087】

また、本発明の輝尽性蛍光体層は保護層を有していても良い。

保護層は保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。あるいは別途形成した保護層上に輝尽性蛍光体層を形成する手段を取ってもよい。

【0088】

保護層の材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ三フッ化塩化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の通常の保護層用材料が用いられる。他に透明なガラス基板を保護層としてもちいることもできる。

【0089】

また、この保護層は蒸着法、スパッタリング法等により、SiC、SiO₂、SiN、Al₂O₃等の無機物質を積層して形成してもよい。

【0090】

これらの保護層の層厚は0.1 ~ 2000 μm が好ましい。

図3は、本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【0091】

図3において21は放射線発生装置、22は被写体、23は輝尽性蛍光体を含む可視光ないし赤外光輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネル、24は放射線像変換パネル23の放射線潜像を輝尽発光として放出させるための輝尽励起光源、25は放射線像変換パネル23より放出された輝尽発光を検出する光電変換装置、26は光電変換装置25で検出された光電変換信号を画像として再生する画像再生装置、27は再生された画像を表示する画像表示装置、28は輝尽励起光源24からの反射光をカットし、放射線像変換パネル23より放出された

光のみを透過させるためのフィルタである。

【0 0 9 2】

尚、図 3 は被写体の放射線透過像を得る場合の例であるが、被写体 2 2 自体が放射線を放射する場合には、前記放射線発生装置 2 1 は特に必要ない。

【0 0 9 3】

また、光電変換装置 2 5 以降は放射線像変換パネル 2 3 からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、前記に限定されない。

【0 0 9 4】

図 3 に示されるように、被写体 2 2 を放射線発生装置 2 1 と放射線像変換パネル 2 3 の間に配置し放射線 R を照射すると、放射線 R は被写体 2 2 の各部の放射線透過率の変化に従って透過し、その透過像 R I (即ち、放射線の強弱の像) が放射線像変換パネル 2 3 に入射する。

【0 0 9 5】

この入射した透過像 R I は放射線像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収され、これによって輝尽性蛍光体層中に吸収された放射線量に比例した数の電子及び／又は正孔が発生し、これが輝尽性蛍光体のトラップレベルに蓄積される。

【0 0 9 6】

即ち、放射線透過像のエネルギーを蓄積した潜像が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顕在化する。

【0 0 9 7】

また、可視あるいは赤外領域の光を照射する輝尽励起光源 2 4 によって輝尽性蛍光体層に照射してトラップレベルに蓄積された電子及び／又は正孔を追い出し、蓄積されたエネルギーを輝尽発光として放出させる。

【0 0 9 8】

この放出された輝尽発光の強弱は蓄積された電子及び／又は正孔の数、すなわち放射線像変換パネル 2 3 の輝尽性蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を、例えば、光電子増倍管等の光電変換装置 2 5 で電気信号に変換し、画像再生装置 2 6 によって画像として再生し、画像表示装置 2 7 によってこの画像を表示する。

【0 0 9 9】

画像再生装置 2 6 は単に電気信号を画像信号として再生するのみでなく、いわゆる画像処理や画像の演算、画像の記憶、保存等が出来るものを使用するとより有効である。

【0 1 0 0】

また、光エネルギーで励起する際、輝尽励起光の反射光と輝尽性蛍光体層から放出される輝尽発光とを分離する必要があることと、輝尽性蛍光体層から放出される発光を受光する光電変換器は一般に 6 0 0 n m 以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布を持ったものが望ましい。

【0 1 0 1】

本発明の輝尽性蛍光体の発光波長域は 3 0 0 ~ 5 0 0 n m であり、一方輝尽励起波長域は 5 0 0 ~ 9 0 0 n m であるので前記の条件を同時に満たすが、最近、診断装置のダウンサイジング化が進み、放射線像変換パネルの画像読み取りに用いられる励起波長は高出力で、且つ、コンパクト化が容易な半導体レーザが好まれ、そのレーザ光の波長は 6 8 0 n m であることが好ましく、本発明の放射線像変換パネルに組み込まれた輝尽性蛍光体は、6 8 0 n m の励起波長を用いた時に、極めて良好な鮮鋭性を示すものである。

【0 1 0 2】

即ち、本発明の輝尽性蛍光体はいずれも 5 0 0 n m 以下に主ピークを有する発光を示し、輝尽励起光の分離が容易でしかも受光器の分光感度とよく一致するため、効率よく受光できる結果、受像系の感度を高めることができる。

【0 1 0 3】

輝尽励起光源 2 4 としては、放射線像変換パネル 2 3 に使用される輝尽性蛍光体の輝尽励起波長を含む光源が使用される。特にレーザ光を用いると光学系が簡単になり、また輝尽励起光強度を大きくすることができるために輝尽発光効率をあげることができ、より好ましい結果が得られる。

【0 1 0 4】

レーザとしては、例えば、H e - N e レーザ、H e - C d レーザ、A r イオン

レーザ、K r イオンレーザ、N₂レーザ、Y A G レーザ及びその第 2 高調波、ルビーレーザ、半導体レーザ、各種の色素レーザ、銅蒸気レーザ等の金属蒸気レーザ等がある。通常はH e - N e レーザやA r イオンレーザのような連続発振のレーザが望ましいが、パネル 1 画素の走査時間とパルス同期させればパルス発振のレーザを用いることもできる。

【0 1 0 5】

また、フィルタ 2 8 を用いずに特開昭 5 9 - 2 2 0 4 6 号に示されるような、発光の遅延を利用して分離する方法によるときは、連続発振レーザを用いて変調するよりもパルス発振のレーザを用いる方が好ましい。

【0 1 0 6】

上記の各種レーザ光源の中でも、半導体レーザは小型で安価であり、しかも変調器が不要であるので特に好ましく用いられる。

【0 1 0 7】

フィルタ 2 8 としては放射線像変換パネル 2 3 から放射される輝尽発光を透過し、輝尽励起光をカットするものであるから、これは放射線像変換パネル 2 3 に含有する輝尽性蛍光体の輝尽発光波長と輝尽励起光源 2 4 の波長の組合わせによって決定される。

【0 1 0 8】

例えば、輝尽励起波長が 5 0 0 ~ 9 0 0 n m で輝尽発光波長が 3 0 0 ~ 5 0 0 n m にあるような実用上好ましい組合わせの場合、フィルタとしては例えば東芝社製 C - 3 9、C - 4 0、V - 4 0、V - 4 2、V - 4 4、コーニング社製 7 - 5 4、7 - 5 9、スペクトロフィルム社製 B G - 1、B G - 3、B G - 2 5、B G - 3 7、B G - 3 8 等の紫～青色ガラスフィルタを用いることができる。又、干渉フィルタを用いると、ある程度、任意の特性のフィルタを選択して使用できる。光電変換装置 2 5 としては、光電管、光電子倍增管、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、光導電素子等光量の変化を電子信号の変化に変換し得るものなら何れでもよい。

【0 1 0 9】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。

【0 1 1 0】

実施例 1

《放射線像変換パネル試料 1 ～ 1 0 の作製》

表 1 に示した条件で、1 mm 厚の結晶化ガラス（日本電気ガラス社製）支持体の表面に図 4 に示した蒸着装置（但し、 $\theta 1 = 5$ 度、 $\theta 2 = 5$ 度に設定する）を用いて輝尽性蛍光体（C s B r : E u）を有する輝尽性蛍光体層を形成した。

【0 1 1 1】

図 4 に示した蒸着装置を使用し、アルミニウム製のスリットを用い、支持体とスリットとの距離 d を 6 0 c m として、支持体と平行な方向に支持体を搬送しながら蒸着を行ない、輝尽性蛍光体層の厚みが 3 0 0 μ m になるように調整した。

【0 1 1 2】

尚、蒸着にあたっては、前記支持体を蒸着器内に設置し、次いで、C s B r : E u、1 モルをそれぞれ 4 個のボードに各 1 / 4 モル乗せ蒸発源 1 とし、表 1 記載の E u 量比となるように、2 個のボードに蒸発源 2 を E u B r ₂ を 2 分割してプレス成形し水冷したルツボに入れた。

【0 1 1 3】

その後、蒸着器内を一旦排気、N₂ ガスを導入し、0 . 1 3 3 P a に真空度を調整した後、蒸発源 1、2 の温度 7 0 0 °C、それぞれ堆積速度 1 0 μ m / m i n で蒸着した。輝尽性蛍光体層の膜厚が 3 0 0 μ m となったところで蒸着を終了させ、次いで、この蛍光体層を温度 4 0 0 °C で加熱処理した。乾燥空気の雰囲気内で、支持体及び硼珪酸ガラスを有する保護層周縁部を接着剤で封入して、蛍光体層が密閉された構造の放射線像変換パネル試料 1（試料 1）を得た。

【0 1 1 4】

次に、実施例 1 において、表 1 中に示すような蒸発源 1、2 を用い、E u の量比が表 1 になるようにした以外は実施例 1 と同様にして、放射線像変換パネル試料 2 ～ 1 0 を作製（試料 2 ～ 1 0）した。

【0 1 1 5】

それぞれの作製した放射線像変換パネル（試料 1 ～ 10）について以下の評価を行った。

【0116】

《輝度の評価》

輝度はコニカ（株）製 Regius 350 を用いて評価を行った。

【0117】

《耐久性の評価方法、評価基準》

上記基板（支持体）上に形成した蒸着膜を封止しない状態にて 30℃、80% 下の条件で耐久性の評価を行った。

【0118】

輝度が初期値に対して 80% に低下するまでにかかる時間を測定し、耐久性評価とした。

【0119】

尚、輝尽性蛍光体結晶の最先端の Eu 量と支持体近傍の Eu 量との比（Eu の量比）は、前述した詳細な説明の中の方法により求めた。

【0120】

また、平均結晶サイズ（蛍光体結晶 10 個の平均値）は、XRD にて測定し、シェラー法を用いて算出した。

【0121】

【表 1】

試料	蒸発源 1	蒸発源 2	Eu 量比	平均結晶サイズ (nm)	輝度	耐久性	備 考
1	CsBr 単体	EuBr ² 単体	0.9	95	1.34	30 日	本発明 1
2	CsBr:Eu	EuBr ² 単体	0.9	99	1.22	28 日	本発明 2
3	CsBr:Eu	CsBr:Eu	0.9	105	1.88	45 日	本発明 3
4	CsBr:Eu	CsBr:Eu	0.8	101	1.86	60 日	本発明 4
5	CsBr:Eu	CsBr:Eu	0.7	110	1.77	80 日	本発明 5
6	CsBr:Eu	CsBr:Eu	0.6	106	1.78	90 日	本発明 6
7	CsBr:Eu	CsBr:Eu	0.5	108	1.66	100 日	本発明 7
8	CsBr:Eu	—	1	85	0.21	2 時間	比較例 1
9	CsBr:Eu	—	1.1	83	0.02	30min	比較例 2
10	CsBr:Eu	—	1.2	80	0.01	10min	比較例 3

【0 1 2 2】

表 1 から明らかなように、本発明の試料が比較の試料に比して優れていることが分かる。

【0 1 2 3】

【発明の効果】

実施例で実証した如く、本発明による放射線像変換パネル及び放射線像変換パネルの製造方法は、高輝度、高鮮鋭性で、且つ、耐久性にも優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

支持体上に形成した柱状結晶を有する輝尽性蛍光体層の一例を示す断面図である。

【図 2】

支持体上に輝尽性蛍光体層を蒸着法により形成される様子を示す図である。

【図 3】

本発明の放射線像変換パネルの構成の一例を示す概略図である。

【図 4】

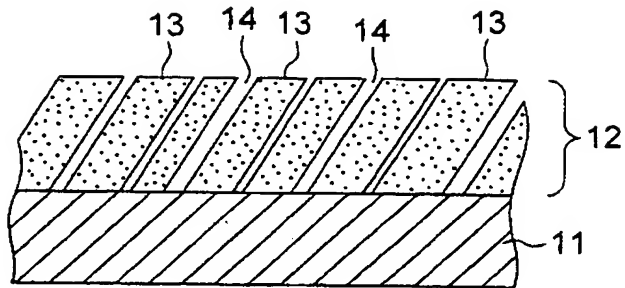
蒸着により支持体上に輝尽性蛍光体層を作製する方法の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

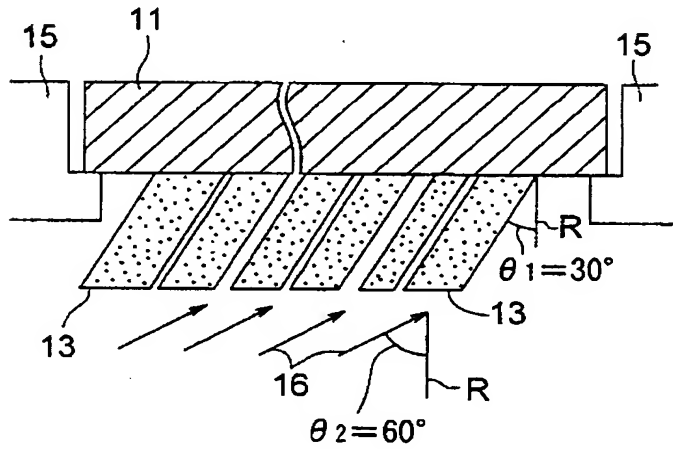
- 1 1 支持体
- 1 2 輝尽性蛍光体層
- 1 3 柱状結晶
- 1 4 柱状結晶間に形成された間隙
- 1 5 支持体ホルダ
- 2 1 放射線発生装置
- 2 2 被写体
- 2 3 放射線像変換パネル
- 2 4 輝尽励起光源
- 2 5 光電変換装置
- 2 6 画像再生装置
- 2 7 画像表示装置
- 2 8 フィルタ

【書類名】 図面

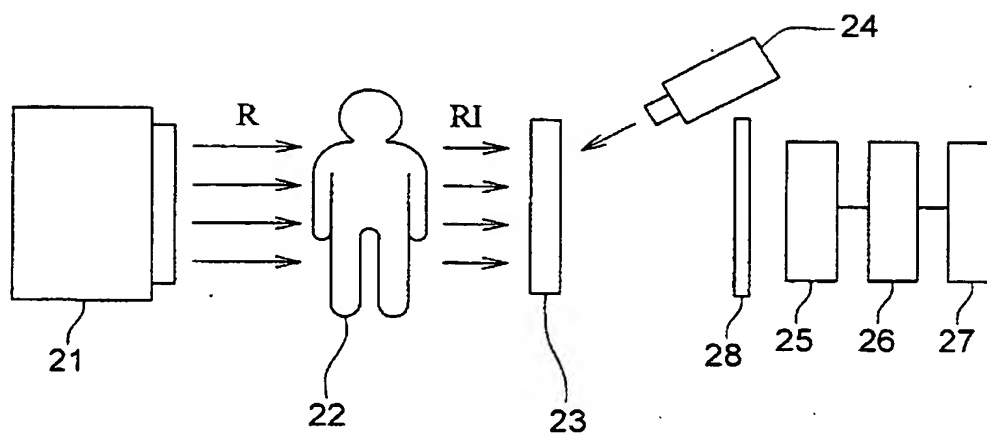
【図 1】



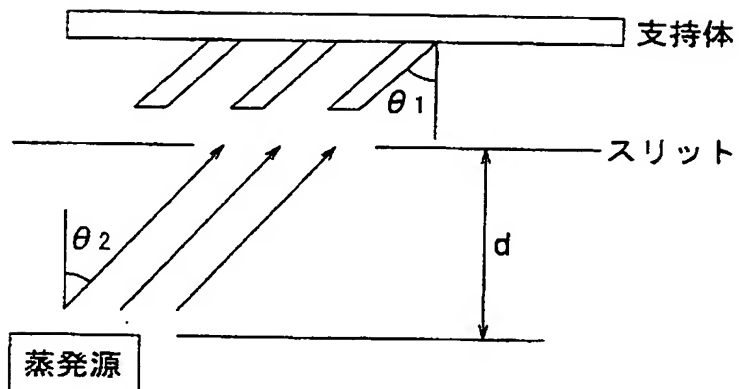
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高輝度、高鮮鋭性、且つ、耐久性に優れた放射線像変換パネル及び放射線像変換パネルの製造方法の提供。

【解決手段】 支持体上に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルにおいて、少なくとも 1 層の該輝尽性蛍光体層が特定の輝尽性蛍光体より形成され、輝尽性蛍光体の結晶先端の賦活金属原子の量と支持体近傍の賦活金属原子の量が特定の（式 1）を満たすことを特徴とする放射線画像変換パネル。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 3 4 3 2
受付番号	5 0 2 0 1 7 9 0 3 1 4
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 3 4 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカ株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社

3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社